

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10.2.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

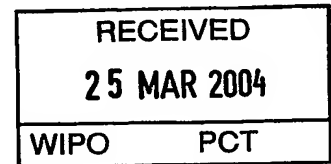
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月28日

出願番号  
Application Number: 特願2003-090085

[ST. 10/C]: [JP 2003-090085]

出願人  
Applicant(s): 東レ株式会社

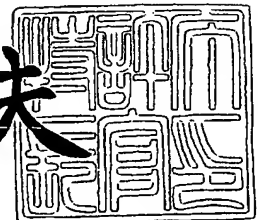


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 21E28500-A

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29C 55/02

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 神澤 岳史

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

【氏名】 小林 定之

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 吉田 実

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】** ポリ乳酸二軸延伸フィルムおよび成型品**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** (A) 重量平均分子量 5 万以上のポリ乳酸樹脂と (B) セルロースエステルとを配合してなるポリ乳酸二軸延伸フィルム。

**【請求項 2】** (A) 成分と (B) 成分が相溶化している請求項 1 に記載のポリ乳酸二軸延伸フィルム。

**【請求項 3】** 構造周期が  $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$  の両相連続構造、または粒子間距離が  $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$  の分散構造を有するポリ乳酸樹脂組成物からなる請求項 1 に記載のポリ乳酸二軸延伸フィルム。

**【請求項 4】** 結晶化度が 50 % 以上である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のポリ乳酸二軸延伸フィルム。

**【請求項 5】** (B) 成分が、セルロースの水酸基を炭素数 1 ～ 10 のエステル化剤によって封鎖させてなるセルロースエステルである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のポリ乳酸二軸延伸フィルム。

**【請求項 6】** (B) 成分が、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネートよりなる群より選ばれる少なくとも一種のセルロースエステルである請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のポリ乳酸二軸延伸フィルム。

**【請求項 7】** 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のポリ乳酸二軸延伸フィルムからなる成型品。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ポリ乳酸とセルロースエステルを主成分とするポリ乳酸二軸延伸フィルムおよびその成型品に関するものであり、さらに詳細には、透明性、耐熱性を必要とする工業材料、包装材料などの用途に用いることができるポリ乳酸二軸延伸フィルムおよびその成型品に関するものである。

**【0002】**

**【従来の技術】**

ポリ乳酸は、高い融点を持ち、また熔融成形可能で実用上優れた生分解性ポリマーとして期待されている。例えば、ポリ乳酸フィルムは各種生分解性フィルムの中でも最も引っ張り強度や弾性率が高く、光沢、透明性にも優れているとされているが、樹脂のガラス転移温度が比較的低いために耐熱用途として用いるには限界があった。そのため、耐熱性（熱変型温度）の向上が求められている（例えば、非特許文献1参照）。

**【0003】**

一方、セルロースおよびセルロースエステル、セルロースエーテル等のセルロース誘導体は、地球上で最も大量に生産されるバイオマス材料であり、また生分解性ポリマーであることから大きな注目を集めている。またこれらのセルロース誘導体を熔融成形する方法としては、特許文献1に記載の様に、セルロースアセテートにポリエチレングリコールのような水溶性可塑剤を配合して熔融紡糸する方法が知られている。しかしながら、ポリエチレングリコールの様な吸湿性の高い可塑剤を使用することは用途が制限されることから好ましくなく、より汎用的な方法が望まれていた。

**【0004】**

ところで2種もしくはそれ以上のポリマー同士を混合することは、ポリマーブレンドまたはポリマーアロイとして広く知られており、個々のポリマーの欠点を改良する方法として広く利用されている。しかしながら、一般的に2種のポリマーを混合した場合、多くは個々の相に分離し、一方の相が数 $\mu\text{m}$ 以上の不均一な粗大分散構造を有するのが一般的である。この様な分散形態の場合、不透明であり、また機械強度も低く、さらには熔融混練時の吐出時にバラス効果を起こしやすく生産性に劣るものとなるのが多い。一方、極まれに2種のポリマーが均一に混合する場合があり、この種のものは、一般的に相溶性ポリマーまたは混和性ポリマーと呼ばれ、優れた特性を示すことが期待されるが、その例は限られたものである。

**【0005】**

一方、特許文献2には、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステルからなるポリマー成分

と可塑剤からなる樹脂組成物に、天然物を添加することにより、柔軟性と耐熱性を有した生分解性樹脂組成物を得る方法が記載されている。しかしながら該文献においては、天然物として澱粉（馬鈴薯、とうもろこし、さつまいも、タピオカ等から得られる）、キチン、キトサン、セルロース類が挙げられ、セルロース類としてセルロースエステルの範疇に含まれるアセチルセルロースが例示されているのみであり、実際に配合した具体例はない。

#### 【0006】

【非特許文献1】「生分解性ケミカルスとプラスチック」、株式会社シーエムシー、2000年、第147頁）

#### 【0007】

【特許文献1】特開昭53-11564号公報（第1-2頁）

#### 【0008】

【特許文献2】特開平11-241008号公報（第2、5頁）

#### 【0009】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、透明性、機械特性、耐熱性に優れたポリ乳酸二軸延伸フィルムおよびその成型品を提供することを課題とする。

#### 【0010】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、重量分子量が5万以上のポリ乳酸樹脂とセルロースエステルを配合してなる樹脂組成物が優れた相溶性または混和性を有し、該組成物からなる二軸延伸フィルムが優れた耐熱性を有することを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### 【0011】

すなわち、本発明は、

- (1) (A) 重量平均分子量5万以上のポリ乳酸樹脂と (B) セルロースエステルとを配合してなるポリ乳酸二軸延伸フィルムであり、また
- (2) (A) 成分と (B) 成分が相溶化している上記 (1) に記載のポリ乳酸二軸延伸フィルムであり、また

(3) 構造周期が  $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$  の両相連続構造、または粒子間距離が  $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$  の分散構造を有するポリ乳酸樹脂組成物からなる上記 (1) 記載のポリ乳酸二軸延伸フィルムであり、また

(4) 結晶化度が 50% 以上である上記 (1) ~ (3) のいずれか記載のポリ乳酸二軸延伸フィルムであり、また

(5) (B) 成分が、セルロースの水酸基を炭素数 1 ~ 10 のエステル化剤によって封鎖させてなるセルロースエステルである上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のポリ乳酸二軸延伸フィルムであり、また

(6) (B) 成分が、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネートよりなる群より選ばれる少なくとも一種のセルロースエステルである上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のポリ乳酸二軸延伸フィルムであり、また

(7) 上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載のポリ乳酸二軸延伸フィルムからなる成型品である。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい様態について詳細に説明する。

#### 【0013】

本発明に用いられるポリ乳酸樹脂は、実用的な機械特性を満足させるため、重量平均分子量が 5 万以上であることが必要である。好ましくは 8 万以上、さらに好ましくは 10 万以上である。重量平均分子量の上限は特に限定されないが、100 万以下であることが好ましい。ここで、重量平均分子量とは、ゲルパーミテーションクロマトグラフィーで測定したポリメチルメタクリレート (PMMA) 換算の分子量をいう。

#### 【0014】

また、本発明のポリ乳酸樹脂とは、L-乳酸および／または D-乳酸を主たる構成成分とするポリマーをいうが、乳酸以外の他の共重合成分を含んでいてもよい。そのような共重合成分たるモノマー単位としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサジオール、

オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリテトラメチレングリコールなどのグリコール化合物、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マロン酸、グルタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸などのジカルボン酸、グリコール酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸、カプロラクトン、バレロラクトン、プロピオラクトン、ウンデカラクトン、1, 5-オキセパン-2-オンなどのラクトン類を挙げることができる。上記の共重合成分の共重合量は、全単量体成分に対し、0~30モル%であることが好ましく、0~10モル%であることがより好ましい。

#### 【0015】

本発明において、特に高い耐熱性を有する二軸延伸フィルムを得るためには、ポリ乳酸樹脂として乳酸成分の光学純度が高いものを用いることが好ましい。ポリ乳酸樹脂の総乳酸成分のうち、L体が80%以上含まれるかあるいはD体が80%以上含まれることが好ましく、L体が90%以上含まれるかあるいはD体が90%以上含まれることが特に好ましく、L体が95%以上含まれるかあるいはD体が95%以上含まれることが更に好ましい。

#### 【0016】

ポリ乳酸樹脂の融点は、特に制限されるものではないが、120℃以上であることが好ましく、さらに150℃以上であることが好ましい。ポリ乳酸樹脂の融点は通常、乳酸成分の光学純度を高くすることにより高くなり、融点120℃以上のポリ乳酸樹脂は、L体が90%以上含まれるかあるいはD体が90%以上含まれることにより、また融点150℃以上のポリ乳酸樹脂は、L体が95%以上含まれるかあるいはD体が95%以上含まれることにより得ることができる。



## 【0017】

本発明におけるセルロースエステルとは、セルロースの水酸基がエステル化剤によって封鎖されているものを言う。ここで封鎖とは、水酸基とエステル化剤が化学結合してエステル結合を形成することと定義する。高耐熱性を維持するため、炭素数1～10のエステル化剤を用いることが好ましい。具体的なエステル化剤としては、酸塩化物（例えば塩化アセチル、塩化プロピオニルなど）、酸無水物（例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸など）、カルボン酸化合物（例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸など）、カルボン酸化合物誘導体（例えばアミド化合物、エステル化合物など）、環状エステル（例えば $\epsilon$ -カプロラクトンなど）などが挙げられる。

## 【0018】

本発明で用いられる具体的なセルロースエステルの種類としては、セルロースアセテート、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート等が挙げられ、相溶性または混和性の観点から中でもセルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレートが好ましく、さらにはセルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネートがより好ましい。

## 【0019】

またセルロースにおける水酸基の置換度（セルロースエステルに置換された水酸基の平均個数）は、グルコース単位あたり0.5～2.9であることが好ましい。またポリ乳酸とのより良好な相溶性または混和性を付与するためには、置換度は1.8～2.9であることが好ましく、また2.0～2.8であることがより好ましい。上記置換度は、アルカリ加水分解により生成したエステル化剤を高速液体クロマトグラフィーに供し定量することによって求めることができる。

## 【0020】

本発明のポリ乳酸フィルムは、耐熱性の観点からフィルムの長手方向、幅方向の両方向に延伸した二軸延伸フィルムであることが必要である。二軸延伸以外の

フィルムをポリ乳酸のガラス転移温度以上で用いた場合、熱変型や熱結晶化が起こり、品質安定性の面から好ましくないためである。

#### 【0021】

本発明のポリ乳酸二軸延伸フィルムは、各成分を溶媒に溶かした溶液を均一混合し溶媒を除去後、製膜して得ることも可能であるが、溶媒へ原料の溶解、溶媒除去等の工程が不要で、実用的な製造方法である熔融製膜法を採用することが好ましい。熔融製膜法は、各成分を熔融混練することにより製造する方法である。その熔融製膜方法については、特に制限はなく、ニーダー、ロールミル、バンパリーミキサー、単軸または二軸押出機等の通常使用されている公知の混合機を用いて樹脂組成物を得た後、熔融混合樹脂をスリット状の口金に導き、冷却キャスティングドラム上にシート状に押出し、Tダイ法やタッチロールキャスト法等を用いてシートを得る方法等が挙げられる。中でも生産性の観点から、単軸または二軸押出機の使用してシート化することが好ましい。また樹脂の混合順序についても特に制限はなく、例えばポリ乳酸とセルロースエステルをドライブレンド後、熔融混練機に供する方法や、予めポリ乳酸とセルロースエステルを熔融混練したマスターバッチを作製後、該マスターバッチとポリ乳酸とを熔融混練後、製膜する方法等が挙げられる。また必要に応じて、その他の添加剤を同時に熔融混練する方法や、予めポリ乳酸とその他の添加剤を熔融混練したマスターバッチを作製後、該マスターバッチとポリ乳酸とセルロースエステルとを熔融混練する方法を用いてもよい。また熔融混練時の温度は190℃～240℃の範囲が好ましく、またポリ乳酸の劣化を防ぐ意味から、200℃～220℃の範囲とすることがより好ましい。

#### 【0022】

本発明で用いるポリ乳酸樹脂組成物は、相溶性または混和性に優れており、配合するセルロースエステルの種類や配合量によってはポリ乳酸樹脂とセルロースエステルが相溶化する場合があり、この場合、特に透明性に優れ、各種透明用途で好適に用いられることから好ましい。ここで「相溶化」とは、分子レベルで両成分が均一に混合していることを意味する。具体的には異なる2成分の樹脂を主成分とする相がいずれも0.001  $\mu$ m以上の相構造を形成していないことをい

う。また、「非相溶」とは、相溶状態でない場合のことであり、すなわち異なる2成分の樹脂を主成分とする相が互いに $0.001\mu\text{m}$ 以上の相構造を形成している状態のことをいう。相溶しているか否かは、例えばP o l y m e r A l l o y s a n d B l e n d s (Leszek A Utracki, hanser Publishers, Munich Vienna New York, P64)に記載のように、電子顕微鏡、示差走査熱量計(D S C)、その他種々の方法によって判断することができる。この相溶性最も一般的な方法としては、ガラス転移温度で判断する方法が挙げられる。相溶化している場合には、ガラス転移温度が各々単独のものより変化し、多くの場合、単一のガラス転移温度を示す。ガラス転移温度の測定方法としては、D S Cで測定する方法、動的粘弾性試験により測定する方法のいずれも用いることができる。

### 【0023】

また本発明で用いるポリ乳酸樹脂組成物は、セルロースエステルの種類や配合量によってはポリ乳酸樹脂とセルロースエステルが、構造周期 $0.01\sim 3\mu\text{m}$ の両相連続構造、または粒子間距離 $0.01\sim 3\mu\text{m}$ の分散構造を有する場合があり、この場合も優れた機械特性と耐熱性を両立することから好ましい。これらの両相連続構造や分散構造は、溶融混練時に一旦相溶化後、スピノーダル分解により相分離すること等によって生じたものと推定されるが、これに限定されるものではない。またこれらの両相連続構造、もしくは分散構造を確認するためには、例えば、光学顕微鏡観察や透過型電子顕微鏡観察により、両相連続構造が形成されることの確認や、光散乱装置や小角X線散乱装置を用いて行う散乱測定において、散乱極大が現れること等によって確認することができる。なお、光散乱装置、小角X線散乱装置は最適測定領域が異なるため、構造周期の大きさに応じて適宜選択して用いられる。この散乱測定における散乱極大の存在は、ある周期を持った規則正しい相分離構造を持つ証明であり、その周期 $\Delta m$ は、両相連続構造の場合構造周期に対応し、分散構造の場合粒子間距離に対応する。またその値は、散乱光の散乱体内での波長 $\lambda$ 、散乱極大を与える散乱角 $\theta m$ を用いて次式
$$\Delta m = (\lambda/2) / \sin(\theta m/2)$$
により計算することができる。

### 【0024】

上記「相溶」状態、および、構造周期  $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$  の両相連続構造、または粒子間距離  $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$  の分散構造を有するポリ乳酸樹脂組成物を得るための方法は特に制限されないが、例えば、セルロースエステルの種類や配合量および樹脂作成時の混練の大きさを制御することが挙げられる。より具体的には、ポリ乳酸樹脂 95 重量部にとセルロースアセテートプロピオネート 5 重量部を二軸押出機内で 10 分間混練を行う位相差顕微鏡で構造が確認できない、すなわち、 $0.001 \mu\text{m}$  以上の相構造を形成していない「相溶」状態の樹脂組成物が得られ、ポリ乳酸樹脂 80 重量部にとセルロースアセテートプロピオネート 20 重量部を二軸押出機内で 10 分間混練を行うと、構造周期  $1.1 \mu\text{m}$  の両相連続構造をもつ樹脂組成物を得ることができる。

#### 【0025】

本発明のポリ乳酸二軸延伸フィルムの結晶化度はフィルムの耐熱性の観点から 50% 以上であることが好ましく、60% 以上がさらに好ましい。結晶化度の上限は特に制限されないが、好ましくは 90% 以下である。結晶化度の測定は、一般的に知られている密度法、DSC 法および X 線回析法等、公知の測定法のいずれを用いても構わないが、例えば X 線で解析する際、X 線に対する結晶領域と非晶領域の異なる散乱に分離し、それぞれの積分強度を求めることで算出することができる。かかる結晶化度を達成するための方法は特に限定されないが、好ましく用いられる方法として、フィルム成形後に熱処理を行うことが挙げられる。かかる熱処理温度は、ポリ乳酸樹脂組成物の融点以下の任意の温度とすることができるが、好ましくは  $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは  $100 \sim 150^\circ\text{C}$  である。かかる熱処理は、フィルムを長手方向および／または幅方向に弛緩させつつ行ってもよい。

#### 【0026】

本発明のポリ乳酸二軸延伸フィルム中の組成物配合量に関しては特に制限はないが、ポリ乳酸樹脂とセルロースアセテート樹脂の合計を 100 重量部としたときに、ポリ乳酸樹脂 99 重量部以下 50 重量部超及びセルロースアセテート 1 重量部以上 50 重量部未満とする場合には、ポリ乳酸樹脂の特性を改良する点で有用であり、特にポリ乳酸樹脂の透明性や機械特性や耐熱性の改良に特に効果があ

る。上記特性のさらなる改良の観点から、より好ましくはポリ乳酸樹脂 90 重量部以下 60 重量部超及びセルロースアセテート 10 重量部以上 40 重量部未満、さらに好ましくはポリ乳酸樹脂 85 重量部以下 65 重量部超及びセルロースアセテート 15 重量部以上 35 重量部未満である。

#### 【0027】

本発明のポリ乳酸二軸延伸フィルム中には、目的や用途に応じて各種の粒子を添加することができる。添加する粒子は、本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、無機粒子、有機粒子、架橋高分子粒子、重合系内で生成させる内部粒子などを挙げることができる。これらの粒子を 2 種以上添加しても構わない。ポリ乳酸フィルムの機械的特性の観点から、かかる粒子の添加量は、0.01～10 重量%が好ましく、さらに好ましくは 0.02～1 重量%である。

#### 【0028】

また、添加する粒子の平均粒子径は、好ましくは 0.001～10  $\mu\text{m}$  であり、さらに好ましくは 0.01～2  $\mu\text{m}$  である。平均粒子径がかかる好ましい範囲であると、フィルムの欠陥が生じにくくなり、透明性の悪化、成形性の悪化などを引き起こすことはない。

#### 【0029】

本発明のポリ乳酸二軸延伸フィルムには、本発明の目的・効果を損なわない範囲で必要に応じて添加剤、例えば、難燃剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤、粘着性付与剤、脂肪酸エステル、ワックス等の有機滑剤またはポリシロキサン等の消泡剤、顔料または染料等の着色剤を適量配合することができる。

#### 【0030】

また、ポリアセタール、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミドなどの熱可塑性樹脂やフェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂、エチレン／グリシジルメタクリレート共重合体、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラスト

マー、エチレン／プロピレンターポリマー、エチレン／ブテンー1共重合体などの軟質熱可塑性樹脂などの少なくとも1種以上をさらに含有することができる。

#### 【0031】

また、フィルム構成としては、単層であってもかまわないし、表面に易滑性、接着性、粘着性、耐熱性、耐候性など新たな機能を付与するために積層構成としてもよい。例えば、ポリ乳酸樹脂とセルロースエステルからなるA層に、樹脂または添加剤の組成の異なるB層、C層を積層した場合には、A／Bの2層、B／A／B、B／A／C、あるいはA／B／Cの3層などが例として挙げられる。さらには必要に応じて3層より多層の積層構成であってもよく、各層の積層厚み比も任意に設定できる。

#### 【0032】

また、本発明のポリ乳酸二軸延伸フィルムは、接着性や加工性、特に加工時のフィルムしわ発生を抑制する点から、成型温度での少なくとも一方向の熱収縮率が $-10\sim 10\%$ の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは、熱収縮率は $-5\sim +5\%$ の範囲である。熱収縮率が、この範囲である場合、フィルム表面が膨れて外観を損ねたり、基材と剥離したり、印刷が歪んでしまうなどの問題を生じることなく、良好な加工性を付与できる。

#### 【0033】

本発明のポリ乳酸二軸延伸フィルムは、成型して用いてもよい。該成型品は加熱下での熱変型が著しく抑制され、耐熱容器として使用することができる。成型方法についても特に制限はなく、ストレート成型、フリードローイング成型、プラグアンドリング成型、スケルトン成型、プラグアシスト成型等、公知の各種成型法を用いることができる。

#### 【0034】

次に、ポリ乳酸樹脂とセルロースエステルを配合して二軸延伸フィルムを製造する場合を例にとって具体的に説明する。ポリ乳酸樹脂とセルロースエステルを性状に応じた計量装置を用いて所定の比率で二軸押出機に供給する。二軸押出機としては、ポリ乳酸樹脂とセルロースエステルを未乾燥で供給可能であるためベント式二軸押出機を好ましく用いることができる。供給されたポリ乳酸樹脂とセ

ルロースエステルは樹脂組成物の熔融粘度に応じて押出温度 190～220℃で熔融混合させた後、熔融混合樹脂をスリット状の口金に導き、冷却キャストイングドラム上にシート状に押出し、未延伸フィルムを成型する。Tダイ法を用いた場合、急冷時に静電印加密着法またはタッチロールキャスト法を用いることができ、特に静電印加密着法によると厚みの均一な未延伸フィルムを得ることができる。

#### 【0035】

次いで未延伸フィルムを延伸装置に送り、同時または逐次二軸延伸などの方法で延伸する。逐次二軸延伸の場合、その延伸順序は、フィルムを長手方向および幅方向の順、またはこの逆の順としてもよい。さらに、逐次二軸延伸においては、長手方向または幅方向の延伸を 2 回以上行うことも可能である。

#### 【0036】

延伸方法については特に制限はなく、ロール延伸、テンター延伸等の方法を採用することができる。また延伸時のフィルム形状は、フラット状、チューブ状等、どのようなものであってもよい。フィルムの長手方向および幅方向の延伸倍率は、目的とする耐熱性、加工性、蒸着適性などに応じて任意に設定することができるが、厚み斑を良好とする上で好ましくは 1.5～6.0 倍である。延伸温度は、ポリ乳酸樹脂組成物のガラス転移温度以上、融点以下の範囲であれば任意の温度とすることができるが、好ましくは 60～150℃である。

#### 【0037】

本発明の二軸延伸フィルムの厚みは使用する用途に応じて自由にとることができる。厚みは通常 0.5～300  $\mu\text{m}$  の範囲であり、製膜安定性の面から好ましくは 1～200  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは 5～180  $\mu\text{m}$  である。

#### 【0038】

本発明のポリ乳酸二軸延伸フィルムは、コロナ放電処理などの表面処理を施すことにより、必要に応じて接着性や印刷性を向上させることが可能である。また、各種コーティングを施してもよく、その塗布化合物の種類、塗布方法や厚みは、本発明の効果を損なわない範囲であれば、特に限定されない。必要に応じてエンボス加工などの成型加工、印刷などを施して使用することができる。

**【0039】**

上記のようにして得られた本発明のポリ乳酸二軸延伸フィルムは、単一フィルムあるいは複合フィルムにより透明性、耐熱性を必要とする各種工業材料、包装材料として用いることが可能である。

**【0040】**

また、本発明のポリ乳酸二軸延伸フィルムからなる成型品もまた、透明性、耐熱性を必要とする各種材料として用いることが可能である。具体的には、食品を始め、衛生、生活雑貨、農業ならびに園芸分野等の様々な容器・包装資材として用いることができる。

**【0041】****【実施例】**

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

**【0042】**

まず、本発明で用いた物性値の特定方法について説明する。

**(1) ポリ乳酸の重量平均分子量**

日本W a r t e r s (株) 製、W a r t e r s 2690を用い、PMMAを標準とし、カラム温度40℃、クロロホルム溶媒を用いて測定した。

**(2) セルロースエステルの置換度**

試料0.3gに対し、2NのNaOHを40ml加え、70℃×2時間アルカリ加水分解後、1NHClを80ml加え中和し、溶液を、高速液体クロマトグラフィーでエステル化剤量を定量し、グルコース単位あたりの置換度を求めた。

**(3) 樹脂組成物のガラス転移点**

樹脂組成物のガラス転移温度は、試料約5mgを、セイコー電子工業(株)製示差走査熱量計RDC220型を用い、窒素雰囲気下、-30℃で5分間保持後20℃/分の昇温速度下での測定から求めた。

**(4) 樹脂組成物の位相差顕微鏡測定**

樹脂組成物の分散形態は、試料から厚み100μmの切片を切り出し、210℃に設定されたホットステージ上で再溶融させ、10分経過後の状態を位相差光学顕微鏡((株)ニコン製OptiShot、倍率;対物×10(Ph1)、リ



レー×10)により観察した。

(5) 樹脂組成物の光散乱測定

試料から厚み100 $\mu$ mの切片を切り出し、大塚電子(株)製光散乱装置DYNA-3000を用い、構造周期または粒子間距離( $\Delta m$ )を計算した。 $\Delta m$ は、両相連続構造の場合構造周期に対応し、分散構造の場合粒子間距離に対応する。

(6) フィルムの結晶化度

フィルムのX線回折は、厚み50 $\mu$ mのフィルムから2cm×2cmの切片を切り出し、理学電機(株)社製広角X線回折装置(RINT2000/PC)を用い、標準測定モードにて測定した。結晶化度は該データを多重ピーク分離法(SHADOWプログラム)を用いて計算した。

【0043】

使用した樹脂は次のとおりである。

PLA-1:ポリ乳酸(D体の含有量が1.2%であり、PMMA換算の重量平均分子量が16万であるポリL乳酸樹脂)

CAP-1:セルロースアセテートプロピオネート(ダイセル化学工業社製、CAP、アセテート置換度:0.1、プロピオネート置換度:2.6)

CTA-1:セルローストリアセテート(ダイセル化学工業社製、LT-35、アセテート置換度:2.93)

CDA-1:セルロースジアセテート(ダイセル化学工業社製、LT-40、アセテート置換度:2.42)

CEL-1:セルロース。

【0044】

(実施例1~6)

表1記載の組成からなる原料を、押出温度210℃に設定した二軸押出機(池貝工業社製PCM-30)に供給し、ダイから吐出後のガットをすぐに氷水中に急冷し、構造を固定した後、ペレット化した。本ペレットはいずれも透明感のあるものであった。

【0045】

該ペレットから厚み100 $\mu$ mの切片を切り出し、210℃に設定されたホッ

トステージ上で再溶融させ、その時の構造を位相差光学顕微鏡で観察した結果を表 1 に記した。

#### 【0046】

具体的には図 1、図 2 で示したとおりである。実施例 1 の組成物における各成分の分散形態を示す図 1 においては、構造が観察されず、さらに、実施例 3 の組成物における各成分の分散形態を示す図 2 においては規則的な両相連続構造が観察された。

#### 【0047】

さらにここで構造が確認された実施例 2、3、4、6 について、上記氷水中に急冷し、構造を固定したガットから厚み 100  $\mu\text{m}$  の切片を切り出し、光散乱装置を用い、構造周期または粒子間距離 ( $\Delta m$ ) を求めた (表 1)。

#### 【0048】

上記処方を得られたペレットを、押出温度 210  $^{\circ}\text{C}$  に設定した単軸押出機で溶融後、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加方式によりキャスティングドラムに密着させ冷却固化し、次いで予熱温度 90  $^{\circ}\text{C}$  で表 1 中に示す倍率でそれぞれ縦方向への延伸、予熱温度 78  $^{\circ}\text{C}$  で表 1 中に示す倍率でそれぞれ横方向への延伸を行い、厚み 80  $\mu\text{m}$  に調整した後、さらに 140  $^{\circ}\text{C}$ 、10 秒間の熱処理を施して二軸延伸フィルムを得た。

#### 【0049】

さらに、該二軸延伸フィルムを 80  $^{\circ}\text{C}$  の予熱でそれぞれ真空成型 (ストレート成型) させた後、外部から張力、荷重等の力を加えず、自重のみが加わった状態で、設定温度 80  $^{\circ}\text{C}$  の熱風オーブンに 2 分間投入し、投入前後の成型品の自重による熱変型を観察した。結果を表 1 に示す。成型品の熱変型の有無は下記基準により目視にて判定した。

#### 【0050】

◎: 変型が見られない。

#### 【0051】

○: 一部に反りや垂れ下がりが見られるが、形状を保持。

#### 【0052】

△: 若干の反りや垂れ下がりが見られるものの実用上問題なし。

【0053】

×: 形状を保持できない。

【0054】

表2に比較例1～4を示す。

【0055】

比較例1～2

セルロースエステルを配合しなかったこと以外は、実施例1～6と同様に熔融混練、熔融製膜および各倍率での延伸を行い、セルロースエステル混合系との比較用サンプルとした。

【0056】

比較例3

セルロースエステルにかえ、エステル化されていないセルロースを用いた以外は、実施例1～6と同様に熔融混練、熔融製膜して、セルロースエステル混合系との比較用サンプルとした。

【0057】

比較例4

延伸を行わなかった以外は、実施例3～4と同様に熔融混練、熔融製膜して、延伸フィルムとの比較用サンプルとした

【0058】

【表 1】

表 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
組成						
ポリ乳酸樹脂 (wt%)	PLA-1 95	PLA-1 90	PLA-1 80	PLA-1 80	PLA-1 80	PLA-1 80
セルロースエステル (wt%)	CAP-1 5	CAP-1 10	CAP-1 20	CAP-1 20	CTA-1 20	CDA-1 20
樹脂特性						
ガラス転移温度 (°C)	73	68	67	67	70	67
位相差顕微鏡観察	構造無し	面連続構造	面連続構造	面連続構造	構造無し	面連続構造
光散乱測定 (Åm)	—	0.7	1.1	1.1	—	2.1
フィルム特性						
フィルム延伸倍率 (縦方向×横方向)	2.7×2.7	2.7×2.7	2.2×2.2	2.7×2.7	2.7×2.7	2.7×2.7
結晶化度 (%)	67	65	54	63	61	58
成型物特性						
熱変型の有無 (80°C×2)	△	△	△	○	◎	◎

【0059】

【表2】

表2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成				
ポリ乳酸樹脂	PLA-1 100	PLA-1 100	PLA-1 80	PLA-1 80
(wt%)				
セルロースエステル	—	—	CEL-1 20	CAP-1 20
(wt%)				
樹脂特性				
ガラス転移温度	67	67		67
(°C)				
位相差顕微鏡観察	—	—	コンボジット*)	両相連続構造
光散乱測定(μm)	—	—	—	1.1
フィルム特性				
フィルム延伸倍率(縦方向×横方向)	2.7×2.7	3.3×3.3	フィルム化困難	無延伸
結晶化度	72	75	—	67
(%)				
成型物特性				
熱変型の有無(80°C×2min)	×	×	—	成型困難

注:\*)コンボジット:ポリ乳酸樹脂のマトリクス中にセルロースが繊維状不溶・不融の状態で複合された構造が観察された。

【0060】

## 【発明の効果】

本発明は、ポリ乳酸とセルロースエステルとを配合してなる樹脂組成物を二軸延伸化したので、透明性、機械特性、耐熱性に優れたフィルムが得られた。

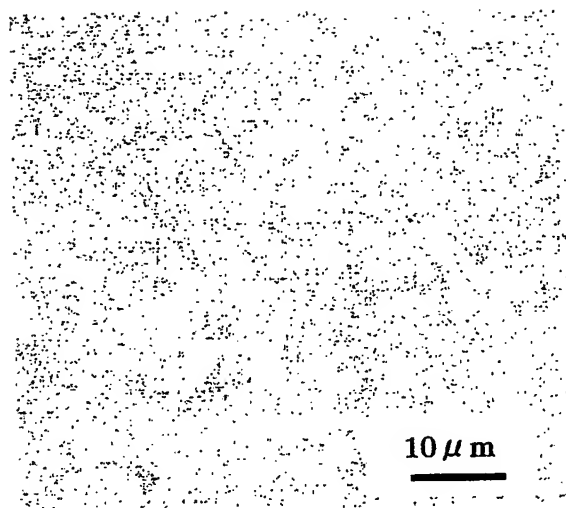
【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 の組成物における各成分の分散形態を示す位相差光学顕微鏡写真。

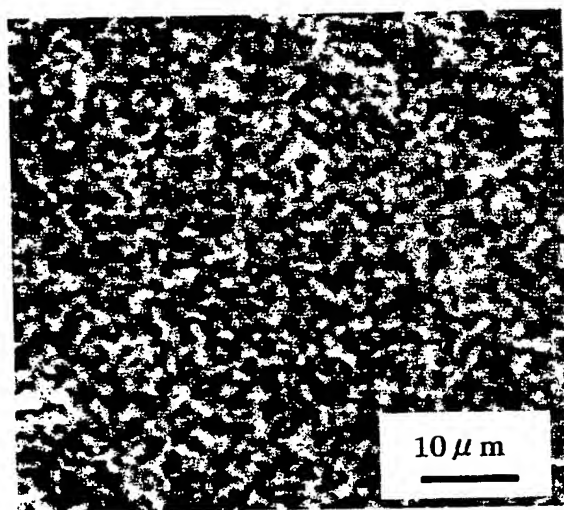
【図 2】 実施例 3 の組成物における各成分の分散形態を示す位相差光学顕微鏡写真。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** バイオマス系材料であるポリ乳酸とセルロースエステルとを配合してなる樹脂組成物を用いて、透明性、機械特性、耐熱性に優れたフィルムおよび成型物を提供すること。

**【解決手段】** (A) 重量平均分子量 5 万以上のポリ乳酸樹脂と (B) セルロースエステルとを配合してなるポリ乳酸二軸延伸フィルムおよびそのフィルムを用いてなる成型品。

**【選択図】** なし



特願 2003-090085

出願人履歴情報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日	2002年10月25日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
氏 名	東レ株式会社